

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	F I	
C 0 7 C 43/11		C 0 7 C 43/11	
B 0 1 J 23/04		B 0 1 J 23/04	X
29/70		29/70	X
C 0 7 C 41/06		C 0 7 C 41/06	
43/13		43/13	D

審査請求 未請求 請求項の数12 O L (全 18 頁) 最終頁に続く

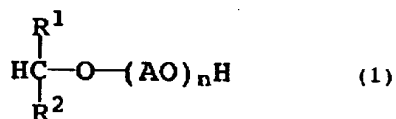
(21) 出願番号	特願平10-159656	(71) 出願人	000004628 株式会社日本触媒 大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号
(22) 出願日	平成10年(1998)6月8日	(72) 発明者	稲岡 亨 神奈川県川崎市川崎区千鳥町14-1 株式会社日本触媒内
		(72) 発明者	桑谷 健二 神奈川県川崎市川崎区千鳥町14-1 株式会社日本触媒内
		(72) 発明者	角野 幸男 神奈川県川崎市川崎区千鳥町14-1 株式会社日本触媒内
		(74) 代理人	弁理士 八田 幹雄 (外3名) 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高級第2級アルコールアルコキシレートまたはその誘導体の組成物、それらの製造方法、ならびにそれらを用いた洗浄剤および乳化剤

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 低流動点で取り扱いやすく、浸透力と泡切れもよく、洗浄・乳化力に優れた高級第2級アルコールアルコキシレート又はその誘導体の組成物、それらの製造方法、それらを用いた洗浄剤と乳化剤の提供。

【解決手段】 一般式1



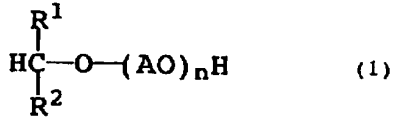
(R¹、R² はアルキル基を表し、R¹ と R² の炭素数合計は7～29で、R² の炭素数はR¹ の炭素数以上であり、Aは低級アルキレン基、nは平均1～50で、nが2以上の場合AOは1種類以上で、2種類以上の場合全体で平均n個である) の高級第2級アルコールアルコキシレートのうち、R¹ がメチル基であるもの(X) 30～90mol%とR¹ がC2以上であるもの(Y) 70～10mol%からなる組成物において、C8～30でα-オレフィン/インナーオレフィンモル比が80/20～0/100であるオレフィン混合物とC2～8の

(ポリ) アルキレングリコールとを付加させた高級第2級アルコールアルコキシレート組成物、そのアルキレンオキサイド付加物組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式(1)

【化1】



(式中、 R^1 、 R^2 はアルキル基を表し、 R^1 の炭素原子数と R^2 の炭素原子数の合計は7～29で、かつ R^2 の炭素原子数は R^1 の炭素原子数以上であり、Aは低級アルキレン基を表し、nは平均で1～50である。ただし、nが2以上の場合には、AOで表されるオキシアルキレン基の種類は1種類または2種類以上であってもよく、該オキシアルキレン基が2種類以上の場合には、各種オキシアルキレン基が全体で平均n個あることを示す)で示される高級第2級アルコールアルコキシレートのうち、 R^1 がメチル基である高級第2級アルコールアルコキシレート(X)30～90mol%と R^1 が炭素原子数2以上のアルキル基である高級第2級アルコールアルコキシレート(Y)70～10mol%からなる高級第2級アルコールアルコキシレート組成物において、炭素原子数が8～30でかつ α -オレフィン/インナーオレフィンのモル比が80/20～0/100であるオレフィン混合物と、炭素原子数が2～8の(ポリ)アルキレングリコールとを付加させることにより得られることを特徴とする高級第2級アルコールアルコキシレート組成物。

【請求項2】 前記(ポリ)アルキレングリコールがエチレングリコールである請求項1記載の組成物。

【請求項3】 請求項1または2記載の組成物を硫酸化し中和することにより得られる高級第2級アルコールアルコキシレートの硫酸エステル塩組成物。

【請求項4】 請求項1または2記載の組成物に炭素原子数が2～8のアルキレンオキシサイドを付加することにより得られる高級第2級アルコールアルコキシレートのアルキレンオキシサイド付加物組成物。

【請求項5】 前記アルキレンオキシサイドがエチレンオキシサイドである請求項4記載の組成物。

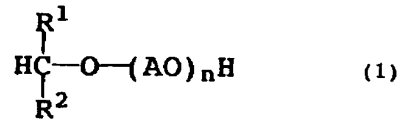
【請求項6】 請求項4または5記載の組成物を硫酸化し中和することにより得られる高級第2級アルコールアルコキシレートのアルキレンオキシサイド付加物の硫酸エステル塩組成物。

【請求項7】 請求項1～6記載の組成物を含有してなる洗浄剤。

【請求項8】 請求項1～6記載の組成物を含有してなる乳化剤。

【請求項9】 一般式(1)

【化2】



(式中、 R^1 、 R^2 はアルキル基を表し、 R^1 の炭素原子数と R^2 の炭素原子数の合計は7～29で、かつ R^2 の炭素原子数は R^1 の炭素原子数以上であり、Aは低級アルキレン基を表し、nは平均で1～50である。ただし、nが2以上の場合には、AOで表されるオキシアルキレン基の種類は1種類または2種類以上であってもよく、該オキシアルキレン基が2種類以上の場合には、各種オキシアルキレン基が全体で平均n個あることを示す)で示される高級第2級アルコールアルコキシレートのうち、 R^1 がメチル基である高級第2級アルコールアルコキシレート(X)30～90mol%と R^1 が炭素原子数2以上のアルキル基である高級第2級アルコールアルコキシレート(Y)70～10mol%からなる高級第2級アルコールアルコキシレート組成物の製造方法において、炭素原子数が8～30でかつ α -オレフィン/インナーオレフィンのモル比が80/20～0/100であるオレフィン混合物と、炭素原子数が2～8の(ポリ)アルキレングリコールとを付加させることを特徴とする高級第2級アルコールアルコキシレート組成物の製造方法。

【請求項10】 請求項9記載の製造方法により得られた高級第2級アルコールアルコキシレート組成物を硫酸化し中和することを中心とする高級第2級アルコールアルコキシレートの硫酸エステル塩組成物の製造方法。

【請求項11】 請求項9記載の製造方法により得られた高級第2級アルコールアルコキシレート組成物と、炭素原子数が2～8のアルキレンオキシサイドを付加することを中心とする高級第2級アルコールアルコキシレートのアルキレンオキシサイド付加物組成物の製造方法。

【請求項12】 請求項11記載の製造方法により得られた高級第2級アルコールアルコキシレートのアルキレンオキシサイド付加物組成物を硫酸化し中和することを中心とする高級第2級アルコールアルコキシレートアルキレンオキシサイド付加物の硫酸エステル塩組成物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、高級第2級アルコールアルコキシレートまたはその誘導体の組成物、それらの製造方法、ならびにそれらを用いた洗浄剤および乳化剤に関するものである。

【0002】

【従来の技術】非イオン界面活性剤には、アルキルフェノールエトキシレート、高級第1級アルコールエトキシレート、脂肪酸エトキシレート等がある。このうち、アルキルフェノールエトキシレート、特にノニルフェノー

ルエトキシレートは、生分解性に乏しいことから環境に対して、悪影響を及ぼすので、規制される方向にある。また、高級第1級アルコールエトキシレートについては、流動点が高く、室温で固化するばかりでなく、浸透力など、界面活性能も不十分で、さらに洗浄力や乳化力も十分とはいえない。その他の非イオン界面活性剤についても、例えば、脂肪酸エトキシレートは、加水分解するので、アルカリ性で使用できないなどの使用の制限があるものもある上、性能的にも充分なものはない。

【0003】一方、非イオン界面活性剤である高級第2級アルコールエトキシレートは、流動点が低く、取り扱いが容易で、浸透力も良好で、泡切れも良く、洗浄力や乳化力に優れ、有用である。しかしながら、従来の製造方法は、炭素原子数8～20の炭化水素の1種または2種以上の混合物からなる直鎖パラフィンを経相酸化して得られる、ランダム第2級アルコールにルイス酸触媒を用いて、エチレンオキシドを付加して、低エチレンオキシド付加物を得、この反応混合物から未反応アルコールを回収して、さらに、塩基性触媒を用いてエチレンオキシドを付加するものである。かかる製造方法では、エトキシレートを製造するのに1回のエチレンオキシドの付加のみならず、触媒除去、蒸留、さらにエチレンオキシドを付加することが必要であり、そのプロセスは非常に複雑であった。

【0004】また、陰イオン界面活性剤には、アルキルアリールスルホン酸塩、高級第1級アルコール硫酸エステル塩、高級第1級アルキルエーテル硫酸エステル塩などがある。このうち、アルキルアリールスルホン酸塩、特に直鎖アルキルベンゼンスルホン酸塩は、生分解性に乏しいことから環境に対して、悪影響を及ぼすので、規制される方向にある。また、アルキルアリールスルホン酸塩、高級第1級アルコール硫酸エステル塩などは、水の硬度の影響を受け易く、水溶性も乏しい。高級第1級アルキルエーテル硫酸エステル塩については、粘度が高く、ゲル化し易いばかりでなく、表面張力や浸透力などの界面活性能も不十分で、さらに洗浄力や乳化力も十分とはいえない。その他の陰イオン界面活性剤についても、性能的にも充分なものはない。

【0005】一方、陰イオン界面活性剤である、高級第2級アルキルエーテル硫酸エステル塩は、低粘度でゲル化し難いので、取り扱い易く、表面張力、浸透力も良好で、泡切れも良く、洗浄力、乳化力に優れ、有用である。しかしながら、従来の製造方法は、炭素原子数8～20の炭化水素の1種または2種以上の混合物からなる直鎖パラフィンを液相酸化して得られる、ランダム第2級アルコールにルイス酸触媒を用いて、エチレンオキシドを付加して、低エチレンオキシド付加物を得、この反応混合物から未反応アルコールを回収して、さらに、塩基性触媒を用いてエチレンオキシドを付加し、次いでクロルスルホン酸または無水硫酸を用いて硫酸化

するものである。かかる製造方法では、高級第2級アルキルエーテル硫酸エステル塩を製造するのに、1回のエチレンオキシドの付加のみならず、触媒除去、蒸留、さらにエチレンオキシドを付加してから、硫酸化することが必要であり、そのプロセスはやはり非常に複雑なものであった。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】したがって、本発明の目的とするところは、新規な高級第2級アルコールアルコキシレートまたはその誘導体の組成物、それらの製造方法、ならびにそれらを用いた洗浄剤および乳化剤を提供することにある。

【0007】本発明の他の目的は、低流動点で、取り扱いやすく、浸透力も良好で、泡切れもよく、洗浄力および乳化力に優れた高級第2級アルコールアルコキシレートまたはその誘導体の組成物、それらの製造方法、ならびにそれらを用いた洗浄剤および乳化剤を提供することにある。

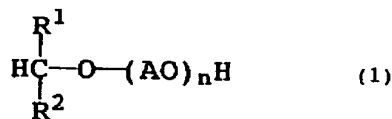
【0008】

【課題を解決するための手段】上記諸目的は、本発明の高級第2級アルコールアルコキシレートまたはその誘導体の組成物、それらの製造方法、ならびにそれらを用いた洗浄剤および乳化剤により達成される。

【0009】すなわち、本発明は、一般式(1)

【0010】

【化3】



【0011】(式中、 R^1 、 R^2 はアルキル基を表し、 R^1 の炭素原子数と R^2 の炭素原子数の合計は7～29で、かつ R^2 の炭素原子数は R^1 の炭素原子数以上であり、Aは低級アルキレン基を表し、nは平均で1～50である。ただし、nが2以上の場合には、AOで表されるオキシアルキレン基の種類は1種類または2種類以上であってよく、該オキシアルキレン基が2種類以上の場合には、各種オキシアルキレン基が全体で平均n個あることを示す)で示される高級第2級アルコールアルコキシレートのうち、 R^1 がメチル基である高級第2級アルコールアルコキシレート(X)30～90mol%と R^1 が炭素原子数2以上のアルキル基である高級第2級アルコールアルコキシレート(Y)70～10mol%からなる高級第2級アルコールアルコキシレート組成物において、炭素原子数が8～30でかつ α -オレフィン/インナーオレフィンのモル比が80/20～0/100であるオレフィン混合物と、炭素原子数が2～8の(ポリ)アルキレングリコールとを付加させることにより得られることを特徴とする高級第2級アルコールアルコキシレート組成物である。

【0012】本発明はまた、前記(ポリ)アルキレングリコールがエチレングリコールである前記組成物である。

【0013】本発明はさらに、前記組成物を硫酸化し中和することにより得られる高級第2級アルコールアルコキシレートの硫酸エステル塩組成物である。

【0014】本発明はまた、前記組成物に炭素原子数が2～8のアルキレンオキシサイドを付加することにより得られる高級第2級アルコールアルコキシレートのアルキレンオキシサイド付加物組成物である。

【0015】本発明はさらに、前記アルキレンオキシサイドがエチレンオキシサイドである前記組成物である。

【0016】本発明はまた、前記組成物を硫酸化し中和することにより得られる高級第2級アルコールアルコキシレートのアルキレンオキシサイド付加物の硫酸エステル塩組成物である。

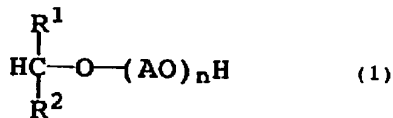
【0017】本発明はさらに、前記組成物を含有してなる洗浄剤である。

【0018】本発明はまた、前記組成物を含有してなる乳化剤である。

【0019】また、本発明は、一般式(1)

【0020】

【化4】



【0021】(式中、 R^1 、 R^2 はアルキル基を表し、 R^1 の炭素原子数と R^2 の炭素原子数の合計は7～29で、かつ R^2 の炭素原子数は R^1 の炭素原子数以上であり、Aは低級アルキレン基を表し、nは平均で1～50である。ただし、nが2以上の場合には、AOで表されるオキシアルキレン基の種類は1種類または2種類以上であってもよく、該オキシアルキレン基が2種類以上の場合には、各種オキシアルキレン基が全体で平均n個あることを示す)で示される高級第2級アルコールアルコキシレートのうち、 R^1 がメチル基である高級第2級アルコールアルコキシレート(X)30～90mol%と R^1 が炭素原子数2以上のアルキル基である高級第2級アルコールアルコキシレート(Y)70～10mol%からなる高級第2級アルコールアルコキシレート組成物の製造方法において、炭素原子数が8～30でかつ α -オレフィン/インナーオレフィンのモル比が80/20～0/100であるオレフィン混合物と、炭素原子数が2～8の(ポリ)アルキレングリコールとを付加させることを特徴とする高級第2級アルコールアルコキシレート組成物の製造方法である。

【0022】本発明はまた、前記製造方法により得られた高級第2級アルコールアルコキシレート組成物を硫酸化し中和することを特徴とする高級第2級アルコールア

ルコキシレートの硫酸エステル塩組成物の製造方法である。

【0023】本発明はさらに、前記製造方法により得られた高級第2級アルコールアルコキシレート組成物と、炭素原子数が2～8のアルキレンオキシサイドを付加することを特徴とする高級第2級アルコールアルコキシレートのアルキレンオキシサイド付加物組成物の製造方法である。

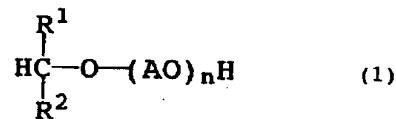
【0024】本発明はまた、前記製造方法により得られた高級第2級アルコールアルコキシレートのアルキレンオキシサイド付加物組成物を硫酸化し中和することを特徴とする高級第2級アルコールアルコキシレートアルキレンオキシサイド付加物の硫酸エステル塩組成物の製造方法である。

【0025】

【発明の実施の形態】本発明は、下記一般式(1)

【0026】

【化5】



【0027】(式中、 R^1 、 R^2 はアルキル基を表し、 R^1 の炭素原子数と R^2 の炭素原子数の合計は7～29で、かつ R^2 の炭素原子数は R^1 の炭素原子数以上であり、Aは低級アルキレン基を表し、nは平均で1～50である。ただし、nが2以上の場合には、AOで表されるオキシアルキレン基の種類は1種類または2種類以上であってもよく、該オキシアルキレン基が2種類以上の場合には、各種オキシアルキレン基が全体で平均n個あることを示す)で示される高級第2級アルコールアルコキシレートのうち、 R^1 がメチル基である高級第2級アルコールアルコキシレート(X)30～90mol%と R^1 が炭素原子数2以上のアルキル基である高級第2級アルコールアルコキシレート(Y)70～10mol%からなる高級第2級アルコールアルコキシレート組成物、そのアルキレンオキシサイド付加物組成物、およびそれらの硫酸エステル塩組成物、それらの製造方法、ならびにそれらを用いた洗浄剤および乳化剤である。

【0028】上記一般式(1)中、Aで表される低級アルキレン基としては、炭素原子数2～8、好ましくは炭素原子数2～4のアルキレン基である。従って、AOで表されるオキシアルキレン基としては、例えば、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、イソプロポキシ基、ベンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、ヘプチルオキシ基、及びオクチルオキシ基等、好ましくは、エトキシ基、プロポキシ基及びブトキシ基が挙げられる。また、上記一般式(1)中のAOで定義したように、これらのオキシアルキレン基は、1種類のみで構成されていてもよいほか、2種類以上で構成されていてもよい。オキシ

アルキレン基が2種類以上で構成される場合には、2種類以上のオキシアルキレン基がランダムに配置されていてもよく、それぞれがブロックで配置されていてもよい。例えば、エトキシ基の長鎖の一部がプロポキシ基であるとした構成であってもよい。

【0029】上記一般式(1)中、 R^1 、 R^2 で表されるアルキル基は、好ましくは直鎖アルキル基であり、 R^1 の炭素原子数と R^2 の炭素原子数の合計は、7~29、好ましくは9~19で、かつ R^2 の炭素原子数が R^1 の炭素原子数以上(R^1 の炭素原子数 $\leq R^2$ の炭素原子数)である。

【0030】上記一般式(1)中の n は、平均で1~50、好ましくは1~20である。

【0031】本発明の高級第2級アルコールアルコキシレート組成物は、上記一般式(1)で表される高級第2級アルコールアルコキシレートにおいて、 R^1 がメチル基である高級第2級アルコールアルコキシレート(X)30~90mol%、好ましくは40~80mol%と、 R^1 が炭素原子数2以上のアルキル基である高級第2級アルコールアルコキシレート(Y)70~10mol%、好ましくは60~20mol%とから構成されるものである。高級第2級アルコールアルコキシレート(X)と高級第2級アルコールアルコキシレート

(Y)の割合が上記の範囲内である高級第2級アルコールアルコキシレート組成物は、低融点で水溶液にしたときのゲル化範囲がないかまたは極めて狭く、ハンドリング性に優れ、高浸透性で、泡切れも良く、洗浄力や乳化力に優れている。高級第2級アルコールアルコキシレート(X)の割合が90mol%を超えると、得られる高級第2級アルコールアルコキシレート組成物の流動点が高くなり、洗浄力が低下する。これに対して、高級第2級アルコールアルコキシレート(X)の割合が30mol%未満であると、界面活性剤としての性能は同等であるが、本発明の製造方法では、製造コストが高くなり、経済的に有利とはならない。

【0032】本発明の上記高級第2級アルコールアルコキシレート組成物は、炭素原子数が8~30の長鎖オレフィンでかつ α -オレフィン/インナーオレフィンのモル比が80/20~0/100であるオレフィン混合物と炭素原子数が2~8の(ポリ)アルキレングリコールとを酸触媒の存在下で付加反応させ、その生成物を蒸留、抽出、その他の方法により分離することにより得られるものである。

【0033】本発明において上記オレフィン混合物に使用される長鎖オレフィンは、炭素原子数が8~30、好ましくは炭素原子数が10~20のエチレン系不飽和結合を有する非環式炭化水素である。かかるオレフィンの具体例としては、オクテン、デセン、ドデセン、テトラデセン、ヘキサデセン、オクタデセン、エイコセン、ドコセン、テトラコセン、ヘキサコセン、オクタコセン、

及びトリアコセン、例えば、1-デセン、2-デセン、1-ドデセン、2-ドデセン、3-ドデセン、4-ドデセン、5-ドデセン、1-テトラデセン、2-テトラデセン、及び1-ヘキサデセンなどが挙げられる。これらのうち、デセン、ドデセン、テトラデセン、ヘキサデセン、オクタデセン、及びエイコセンが好ましく使用される。

【0034】これら長鎖オレフィン、上記の付加反応において、 α 位に不飽和結合を有する α -オレフィンと、インナー位(α 位以外の位置)に二重結合を有するインナーオレフィンとのモル比が80/20~0/100、好ましくは50/50~5/95の範囲にある混合オレフィンとして使用するのが好適である。上記の範囲内のモル比の混合オレフィンを用いることにより、本発明の高級第2級アルコールアルコキシレート組成物を経済的に有利に製造することができる。上記モル比が上記下限に満たない場合は、オレフィンの反応性が低くなるため規模の大きな反応器を必要とするようになり、好ましくない。また、上記モル比が上限を超える場合は、付加反応によって得られる高級第2級アルコールアルコキシレート組成物において、前記一般式(1)の R^1 がメチル基である高級第2級アルコールアルコキシレート(X)の含有量が上限である90mol%を超えるようになり、流動性、浸透性、洗浄力などの性能が低くなるため好ましくない。具体的には、例えば、 α -オレフィンを酸または塩基触媒の存在下に80~200℃程度の温度範囲で加熱処理して α -オレフィンの一部をインナーオレフィンに異性化して両者の割合を上記範囲に調整したオレフィン混合物、または市販のインナーオレフィンと α -オレフィンとを上記範囲内の割合となるように混合したオレフィン混合物を用いればよい。また、通常、この付加反応では未反応のオレフィンが残るが、この未反応オレフィンを回収し、循環・再使用する際に、 α -オレフィンとインナーオレフィンとの割合を上記範囲内に調整すればよい。

【0035】また、上記付加反応に用いられる(ポリ)アルキレングリコールは、炭素原子数が2~8のものが好ましい。かかる(ポリ)アルキレングリコールの具体例としては、モノエチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、モノプロピレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、1,3-プロパンジオール、1,2-ブタンジオール、2,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオール、パラキシレングリコール、1,4-シクロヘキサメタンジオールなどが挙げられる。これらは、単独で用いてもよく、あるいは2種以上の混合物の形態で使用されてもよい。

【0036】ここで、上記オレフィン混合物に対する上記(ポリ)アルキレングリコールのモル比は、特に制限

されないが、好ましくは0.05~2.0、より好ましくは0.1~1.0である。当該モル比が0.05未満の場合には、高級第2級アルコールアルコキシレートの収率が低下し、他方、2.0を超える場合には、反応器の容積が大きくなり、経済的でないなど好ましくない。また、上記オレフィン混合物と上記(ポリ)アルキレングリコールを付加させる反応条件としては、反応温度が、通常50~250℃、好ましくは100~200℃であり、反応圧力は、減圧、常圧または加圧のいずれでもよいが、常圧~20kg/cm²の範囲が望ましい。上記反応温度が50℃未満の場合には、反応速度が遅くなりすぎ、他方、250℃を超える場合には、オレフィンの重合、(ポリ)アルキレングリコールの分解、縮重合等が起こり選択率が低下するなど好ましくない。

【0037】このオレフィン混合物と(ポリ)アルキレングリコールの反応に用いる、酸触媒の具体例としては、強酸性イオン交換樹脂、BEA型ゼオライト等の結晶性アルミノシリケート、ドデシルベンゼンスルホン酸などで挙げられるが、反応性からみて、好ましくは、結晶性アルミノシリケートであり、なかでも特に、BEA型ゼオライトが望ましい。

【0038】また、該酸触媒量としては、上記オレフィン混合物に対し、1~50重量%、好ましくは2~30重量%である。該触媒量が1重量%未満の場合には、十分な触媒能が得られず付加反応が促進できず、他方、50重量%を超える場合には、さらなる添加に見合うだけの効果が得られず不経済となるなど好ましくない。

【0039】つぎに、本発明の高級第2級アルコールアルコキシレートのアルキレンオキサイド付加物組成物は、上記の高級第2級アルコールアルコキシレート組成物に炭素原子数が2~8のアルキレンオキサイドをアルカリ触媒存在下で付加反応させることにより得ることができる。

【0040】本発明の高級第2級アルコールアルコキシレートのアルキレンオキサイド付加物組成物に用いられるアルキレンオキサイドは、炭素原子数が2~8、好ましくは2~4である。かかるアルキレンオキサイドの具体例としては、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド、スチレンオキサイド等が挙げられる。

【0041】上記の付加反応において、アルキレンオキサイドの付加モル数は特に限定されないが、好ましくは1~30、より好ましくは4~20である。また、このアルキレンオキサイドを付加する条件としては、反応温度が、通常50~250℃、好ましくは100~200℃であり、反応圧力は、常圧または加圧のいずれでもよいが、常圧~20kg/cm²の範囲が望ましい。上記反応温度が50℃未満の場合には、反応速度が遅くなり、他方、250℃を超える場合には、分解および副生成物の増加が起こるなど好ましくない。

【0042】また、上記アルカリ触媒としては、アルカリ金属またはアルカリ土類金属に属する元素の水酸化物、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム、水酸化バリウムなどが挙げられる。入手のし易さおよび反応性からみて、好ましくは水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどである。これらは、粉末でも、顆粒状でも、さらには水溶液として添加し、脱水を行ってもよい。該アルカリ触媒の使用量としては、原料のアルコキシレートに対し、0.01~2.0重量%、好ましくは0.02~0.5重量%がよい。

【0043】本発明の高級第2級アルコールアルコキシレートまたはそのアルキレンオキサイド付加物の硫酸エステル塩組成物は、上記高級第2級アルコールアルコキシレート組成物またはそのアルキレンオキサイド付加物の組成物をクロルスルホン酸または無水硫酸を用いて硫酸化し、得られた反応液を塩基性物質で中和することにより、または、上記高級第2級アルコールアルコキシレート組成物またはそのアルキレンオキサイド付加物の組成物を溶媒の存在下で硫酸化し、得られた反応液を塩基性物質で中和し、さらに溶媒を除去することにより製造することができる。

【0044】クロルスルホン酸を硫酸化に用いる場合、高級第2級アルコールアルコキシレート組成物またはそのアルキレンオキサイド付加物の組成物中に、クロルスルホン酸を公知の方法、例えば、直接もしくは空気、不活性ガスなどを同伴させて滴下し、または特公平1-36823号公報に記載の方法によりラインミキサー付外部循環が備えられた硫酸化装置などを利用して混合することによって、バッチ式で硫酸化を行う。クロルスルホン酸の滴下時間は1~2時間、反応温度は-20~30℃、特に0~20℃が適している。

【0045】また、無水硫酸を硫酸化に用いる場合、公知の方法、例えば、特公昭51-17538号公報に記載の方法により、並流薄膜反応器を用い高級第2級アルコールアルコキシレート組成物またはそのアルキレンオキサイド付加物の組成物を薄膜状に流下し、不活性ガスにより希釈した無水硫酸ガスを並流させ気液接触させることにより、連続式で硫酸化を行う。不活性ガスの速度は毎秒20~70m、ガス中の無水硫酸濃度は1~10容量%、高級第2級アルコールアルコキシレートに対する無水硫酸のモル比は0.95~1.2が望ましい。反応温度は-20~60℃、特に0~30℃が望ましい。

【0046】硫酸化工程に溶媒を用いると、さらに高収率で高品質の本発明による高級第2級アルコールアルコキシレートまたはそのアルキレンオキサイド付加物の硫酸エステル塩組成物を製造することが可能である。使用する溶媒の種類としては、クロロホルム、四塩化炭素、塩化エチル、塩化エチレン、1,1,1-トリクロロエタン、1,1,1,2-テトラクロロエタンなどの塩素

系溶媒、*n*-ペンタン、*n*-ヘキサン、*n*-ヘプタン、シクロヘキサンなどの炭化水素系溶媒、ジエチルエーテル、イソプロピルエーテルなどのエーテル系溶媒などが挙げられる。溶媒濃度は反応溶液中の10~90重量%が望ましい。溶媒濃度が10重量%未満では溶媒使用の効果がえられず、90重量%を超えると反応効率が悪くなり収率の低下などを招くので好ましくない。

【0047】上記中和工程に適した塩基性物質は、アルカリ金属水酸化物、より好ましくは、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムおよび水酸化リチウム、アルカリ土類金属の酸化物および水酸化物、より好ましくは、酸化マグネシウム、水酸化マグネシウム、酸化カルシウムおよび水酸化カルシウム、アンモニア、アルカノールアミン、より好ましくは、モノー、ジーおよびトリエタノールアミン、並びに1アルキル基について1~4の炭素原子を含む第一、第二および第三級アルキルアミンである。

【0048】本発明の上記高級第2級アルコールアルコキシレートまたはその誘導体の組成物の用途としては、例えば、非イオン界面活性剤としての使用のほか、アニオン界面活性剤、カチオン界面活性剤の製造原料などとして使用できるが、低流動点で、取り扱いやすく、浸透力も良好で、泡切れもよく、洗浄力や乳化力に優れていることから、洗浄剤および乳化剤としての使用が望ましい。

【0049】本発明の高級第2級アルコールアルコキシレートまたはその誘導体の組成物を洗浄剤とする場合、上記高級第2級アルコールアルコキシレートまたはその誘導体の組成物を単独で用いてもよいが、公知の洗浄剤用界面活性剤を併用してもよい。このような界面活性剤としては、例えば、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキル硫酸エステル塩、 α -オレフィンスルホン酸塩、アルキルスルホン酸塩、脂肪族アミドスルホン酸塩、ジアルキルスルホコハク酸塩、アルキルエーテル硫酸エステル塩などの陰イオン界面活性剤、アルキルアミン塩、第4級アンモニウム塩などの陽イオン界面活性剤、アルキルベタインなどの両性イオン界面活性剤などが挙げられる。

【0050】本発明の高級第2級アルコールアルコキシレートまたはそのアルキレンオキシサイド付加物の組成物は、公知の非イオン界面活性剤、例えば、高級第1級アルコールエトキシレートなどについても、本発明の洗浄剤の本来の性能を損なわない範囲で併用することが可能である。

【0051】本発明の高級第2級アルコールアルコキシレートまたはアルキレンオキシサイド付加物の硫酸エステル塩組成物は、公知の陰イオン界面活性剤、例えば、アルキルアリアルスルホン酸塩、高級第1級アルコール硫酸エステル塩、高級第1級アルキルエーテル硫酸エステル塩などについても、本発明の洗浄剤の性能を損なわ

ない範囲で併用することが可能である。

【0052】さらに、本発明の洗浄剤には、通常の洗浄剤に使用されている種々の添加剤を加えることができる。このような添加剤としては、例えば、アルカリ剤、ビルダー、香料、蛍光増白剤、着色剤、起泡剤、泡安定剤、つや出し剤、殺菌剤、漂白剤、酵素、防腐剤、染料、溶剤などが挙げられる。

【0053】本発明の洗浄剤は、衣類、繊維製品、食器、容器、雑貨器具、食品、ビルメンテナンス製品、住居、家具、自動車、航空機、金属製品などの洗浄剤、シャンプー、ボディシャンプーなどとして有効に用いることができる。

【0054】また、本発明の高級第2級アルコールアルコキシレートまたはその誘導体の組成物を乳化剤とする場合、上記高級第2級アルコールアルコキシレート化合物組成物を単独で用いてもよいが、公知の乳化剤を含有していてもよい。例えば、乳化剤として一般に使用されている陰イオン界面活性剤、陽イオン界面活性剤、非イオン界面活性剤あるいは両性イオン界面活性剤を併用することができる。

【0055】本発明の乳化剤に用いる油性物質については、特に制限はなく、鉱物油、動植物油、合成油などを使用することができる。これらは、単独でも、あるいは2種以上混合して使用することもできる。鉱物油の例としては、例えば、スピンドル油、マシン油、流動パラフィンなどを挙げることができる。動植物油の例としては、牛脂、豚脂、魚油、鯨油、ナタネ油、ゴマ油、ヤシ油、大豆油、パーム油、ツバキ油、ヒマシ油などを挙げることができる。

【0056】本発明の乳化剤は、農薬、金属加工油、塗料および乳化重合用乳化剤などに用いることができる。

【0057】

【実施例】以下、実施例により、本発明をより詳しく説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。なお、以下の実施例において、前記一般式(1)の中のnが1であるものを高級第2級アルコールアルコキシレートと称し、nが2以上であるものを高級第2級アルコールアルコキシレートアルキレンオキシサイド付加物と称する。

【0058】(合成法)

実施例1 第2級ドデカノールエトキシレート組成物
1-ドデセンをPQ社製BEA型ゼオライト(商品名: VALFOR CP811 BL-25)5重量%にて、150℃10時間液相で反応させることにより得られたドデセン異性体混合物(1-ドデセン 25mol%、インナードデセン 75mol%からなる)810g(4.82mol)、モノエチレングリコール 900g(14.52mol)および触媒としてPQ社製BEA型ゼオライト(商品名: VALFOR CP 811 BL-25)100gを、攪拌翼および還流冷却器

を備えた3000mlのガラス製反応器に仕込み、気相部を窒素で置換した後、常圧で窒素雰囲気中に保持した。ついで、回転数を600rpmとして攪拌しながら、150℃まで昇温後、同温度で3時間反応させた後、反応液を室温まで冷却し、上層のドデセン相を分離し、蒸留した。未反応のドデセンを留出した後、減圧度2mmHgで129～131℃の沸点範囲で第2級ドデカノールエトキシレート組成物 155gを得た。

【0059】得られた第2級ドデカノールエトキシレート組成物のエトキシレート部位のアルキル鎖炭素付加位置については、¹H-NMR分析(図1)により、アルキル末端メチル基のプロトン比より求めた結果、2の位置がエトキシ化された第2級アルコールエトキシレート組成物(一般式(1)中のR¹がメチル基であるエトキシレート)(上記高級第2級アルコールアルコキシレート化合物(X);以下、同様)の割合が71mol%であった。この第2級アルコールエトキシレート組成物について、JIS K-2269に基づき、流動点を測定したところ、-20℃以下であった。

【0060】エトキシ化または硫酸エステル塩の位置の算出方法

1. 15ppm付近の2重線の積分値(R¹がメチル基である場合のR¹のメチル基のプロトン): a

0.9ppm付近の3重線の積分値(R¹が炭素原子数が2以上のアルキル基である場合のR¹の末端メチル基および、全てのR²の末端のメチル基のプロトン): b
高級第2級アルコールアルコキシレート化合物(X)の割合: c

$$c = 2a / (a + b)$$

NMR測定方法

機種: Varian UNITY Plus400
(400MHz)

溶媒: CDCl₃ + 0.03%TMS: SAMPLE = 99:1

積算回数: 16

¹H-NMR測定後に表示される条件は、以下の通りとした。

【0061】

FREQUENCY 399.958MHz

SPECTRAL WIDTH 7998.4Hz

ACQUISITION TIME 4.001sec

RELAXATION DELAY 3.000sec

PULSE WIDTH 10.0usec

AMBIENT TEMPERATURE

NO. REPETITIONS16

DOUBLE PRECISION ACQUISITION

DATA PROCESSING

FT SIZE 65536

TOTAL ACQUISITION TIME 1m

inutes.

実施例2 第2級ドデカノールエトキシレートエチレンオキサイド付加物組成物

実施例1で得られた第2級ドデカノールモノエトキシレート155g(0.67mol)および触媒として水酸化ナトリウム0.2gをステンレス製オートクレーブに仕込み、窒素置換後、反応器内の圧力を窒素にて1.0kg/cm²Gとし、150℃に昇温後、エチレンオキサイド217g(4.93mol)を3時間でオートクレーブに導入した。導入後、さらに1時間、150℃に保持した後、室温まで冷却し、内部の圧力をパージした後、一般式(1)のnが平均8.4の第2級ドデカノールエトキシレートエチレンオキサイド付加物組成物を得た。

【0062】得られた第2級ドデカノールエトキシレートエチレンオキサイド付加物組成物のエトキシレート部位のアルキル鎖炭素付加位置については、¹H-NMR分析(図2)により、アルキル末端メチル基のプロトン比より求めた結果、2の位置がエトキシ化された第2級アルコールエトキシレートエチレンオキサイド付加物の割合は、72mol%であった。エトキシ化位置の算出方法およびNMR測定方法は、実施例1と同様に行った。

【0063】**実施例3** 第2級テトラデカノールエトキシレート組成物

1-テトラデセンをPQ社製BEA型ゼオライト(商品名: VALFOR CP 811 BL-25)5重量%にて、150℃13Hrs液相で反応させることにより得られた、テトラデセン異性体混合物(1-テトラデセン 20mol%、インナーテトラデセン 80mol%からなる)810g(4.13mol)、モノエチレングリコール 900g(14.52mol)、および触媒としてPQ社製BEA型ゼオライト(商品名: VALFOR CP 811 BL-25)100gを、攪拌翼および還流冷却器を備えた3000mlのガラス製反応器に仕込み、気相部を窒素で置換した後、常圧で窒素雰囲気中に保持した。ついで、回転数を600rpmとして攪拌しながら、150℃まで昇温後、同温度で3時間反応させた後、反応液を室温まで冷却し、上層のテトラデセン相を分離し、蒸留した。

【0064】未反応のテトラデセンを留出した後、減圧度5mmHgで170～174℃の沸点範囲で第2級テトラデカノールエトキシレート組成物 102gを得た。

【0065】得られた第2級テトラデカノールエトキシレート組成物のエトキシレート部位のアルキル鎖炭素付加位置については、¹H-NMR分析(図3)により、アルキル末端メチル基のプロトン比より求めた結果、2の位置がエトキシ化された第2級アルコールエトキシレートの割合は69mol%であった。なお、エトキシ化

位置の算出方法およびNMR測定方法は、実施例1と同様に行った。この第2級アルコールエトキシレート組成物について、JIS K-2269に基づき、流動点を測定したところ、 -10°C であった。

【0066】**実施例4** 第2級テトラデカノールエトキシレートエチレンオキサイド付加物組成物

実施例3で得られた第2級テトラデカノールエトキシレート組成物102g (0.40mol) および触媒として水酸化ナトリウム0.2gをステンレス製オートクレーブに仕込み、窒素置換後、反応器内の圧力を窒素にて $1.0\text{kg}/\text{cm}^2\text{G}$ とし、 150°C に昇温後、エチレンオキサイド150g (3.42mol)を3時間でオートクレーブに導入した。導入後、さらに1時間、 150°C に保持した後、室温まで冷却し、内部の圧力をバージした後、一般式(1)のnが平均9.6の第2級テトラデカノールエトキシレートエチレンオキサイド付加物組成物を得た。

【0067】得られた実施例4で得られた第2級テトラデカノールエトキシレートエチレンオキサイド付加物組成物のエトキシレート部位のアルキル鎖炭素付加位置については、 ^1H -NMR分析(図4)により、アルキル末端メチル基のプロトン比より求めた結果、2の位置がエトキシ化された第2級アルコールエトキシレートエチレンオキサイド付加物組成物の割合は、 $66\text{mol}\%$ であった。エトキシ化位置の算出方法およびNMR測定方法は、実施例1と同様に行った。

【0068】**比較例1** 第1級ドデカノールエトキシレートエチレンオキサイド付加物

n-ドデカノール320g (1.7mol) および触媒として水酸化ナトリウム0.2gをステンレス製オートクレーブに仕込み、窒素置換後、反応器内の圧力を窒素にて $1.0\text{kg}/\text{cm}^2\text{G}$ とし、 150°C に昇温後、エチレンオキサイド680g (15.5mol)を3時間でオートクレーブに導入した。導入後、さらに1時間、 150°C に保持した後、室温まで冷却し、内部の圧力をバージした後、一般式(1)のnが平均9.0の第1級ドデカノールエトキシレートエチレンオキサイド付加物を得た。

【0069】**比較例2** 第2級ドデカノールエトキシレート組成物

1-ドデセン810g (4.82mol)、モノエチレングリコール 900g (14.52mol)、および触媒としてPQ社製BEA型ゼオライト(商品名: VALFOR CP 811 BL-25)100gを、攪拌翼および還流冷却器を備えた3000mlのガラス製反応器に仕込み、気相部を窒素で置換した後、常圧で窒素雰囲気中に保持した。ついで、回転数を600rpmとして攪拌しながら、 150°C まで昇温後、同温度で3時間反応させた後、反応液を室温まで冷却し、上層のドデセン相を分離し、蒸留した。未反応のドデセンを留出し

た後、減圧度2mmHgで $129\sim 131^{\circ}\text{C}$ の沸点範囲で第2級ドデカノールエトキシレート 255gを得た。

【0070】得られた第2級ドデカノールエトキシレート組成物のエトキシレート部位のアルキル鎖炭素付加位置については、 ^1H -NMR分析(図5)により、アルキル末端メチル基のプロトン比より求めた結果、2の位置がエトキシ化された第2級アルコールモノエトキシレートの割合が $94\text{mol}\%$ であった。エトキシ化位置の算出方法およびNMR測定方法は、実施例1と同様に行った。

【0071】**比較例3** 第2級ドデカノールエトキシレートエチレンオキサイド付加物

比較例2で得られた第2級ドデカノールモノエトキシレート255g (1.1mol) および触媒として水酸化ナトリウム0.2gをステンレス製オートクレーブに仕込み、窒素置換後、反応器内の圧力を窒素にて $1.0\text{kg}/\text{cm}^2\text{G}$ とし、 150°C に昇温後、エチレンオキサイド358g (8.14mol)を3時間でオートクレーブに導入した。導入後、さらに1時間、 150°C に保持した後、室温まで冷却し、内部の圧力をバージした後、一般式(1)のnが平均8.4の第2級ドデカノールエトキシレートエチレンオキサイド付加物を得た。

【0072】得られた第2級ドデカノールエトキシレートエチレンオキサイド付加物組成物のエトキシレート部位のアルキル鎖炭素付加位置については、 ^1H -NMR分析(図6)により、アルキル末端メチル基のプロトン比より求めた結果、2の位置がエトキシ化された第2級アルコールエトキシレートが、 $93\text{mol}\%$ であった。エトキシ化位置の算出方法およびNMR測定方法は、実施例1と同様に行った。

【0073】**実施例5** 第2級ドデカノールエトキシレート硫酸エステル塩組成物

実施例1で得られた第2級ドデカノールエトキシレート組成物を内径5mm、長さ100cmの円管状の反応帯域を形成する反応管を用い、その上部の液溜を経て反応管上部に設けた堰より反応管の内壁に沿って、毎分16.2gの速度で薄膜状に流下させた。同時に反応管上部に設けたノズルより、窒素ガスで希釈した無水硫酸を流入させた。流入させた全窒素ガスの反応管における流速を毎秒30mとし、流入させた全混合ガス中の無水硫酸の濃度を4容量%とした。また、流下させた無水硫酸と流下させた第2級ドデカノールエトキシレートとのモル比を1.1とした。エトキシレートと無水硫酸の反応で発生した反応熱は、反応管の外側を流れる冷媒により除去し、 15°C に保った。反応管を出た流体は、サイクロンにより窒素ガスと反応生成物に分離した。反応生成物は、直ちに水酸化ナトリウム水溶液により中和し、硫酸エステル塩の約25%水溶液を得た。

【0074】得られた第2級ドデカノールエトキシレ-

ト硫酸エステル塩組成物の硫酸エステル塩のアルキル鎖炭素付加位置については、 $^1\text{H-NMR}$ 分析(図7)により、アルキル末端メチル基のプロトン比より求めた結果、2の位置が硫酸エステル化された第2級ドデカノールエトキシレート硫酸エステル塩の割合は、66mol%であった。

【0075】**実施例6** 第2級ドデカノールエトキシレートエチレンオキシド付加物硫酸エステル塩組成物 実施例1の中間品である第2級ドデカノールエトキシレート組成物155g(0.67mol)および触媒として水酸化ナトリウム0.2gをステンレス製オートクレーブに仕込み、窒素置換後、反応器内の圧力を窒素にて1.0kg/cm²Gとし、150℃に昇温後、エチレンオキシド62g(1.41mol)を3時間でオートクレーブに導入した。導入後、さらに1時間、150℃に保持した後、室温まで冷却し、内部の圧力をバージした後、オキシエチレン基が平均3.1molの第2級ドデカノールエトキシレートエチレンオキシド付加物組成物を得た。

【0076】このエチレンオキシドが付加した第2級ドデカノールエトキシレートエチレンオキシド付加物組成物217g(0.67mol)を500mlフラスコに仕込み、10℃に冷却した。この中にクロルスルホン酸86.3g(0.74mol)を約1時間かけて滴下した。滴下中、液温は10～15℃に維持した。クロルスルホン酸滴下後、反応液中に窒素ガスを流し、副生の塩化水素ガスを除去し、次いで、20℃以下に温度を維持しながら、反応液を水酸化ナトリウム溶液中に滴下して中和し、硫酸エステル塩の約25%水溶液を得た。

【0077】得られた第2級ドデカノールエトキシレートエチレンオキシド付加物組成物硫酸エステル塩組成物の硫酸エステル塩のアルキル鎖炭素付加位置については、 $^1\text{H-NMR}$ 分析(図8)により、アルキル末端メチル基のプロトン比より求めた結果、2の位置が硫酸エステル化された第2級ドデカノールエチレンオキシド付加物硫酸エステル塩の割合は、75mol%であった。硫酸エステル塩の位置の算出方法およびNMR測定方法は、実施例1と同様に行った。

【0078】**実施例7** 第2級ヘキサデカノールエトキシレート硫酸エステル塩組成物

1-ヘキサデセンをPQ社製BEA型ゼオライト(商品名: VALFOR CP 811 BL-25)5重量%にて、150℃13Hrs処理することにより得られた、ヘキサデセン異性体混合物(1-ヘキサデセン 20mol%、インナーヘキサデセン 80mol%からなる)810g(3.62mol)、モノエチレングリコール 900g(14.52mol)、および触媒としてPQ社製BEA型ゼオライト(商品名: VALFOR CP 811 BL-25)100gを、攪拌翼および還流冷却器を備えた3000mlのガラス製反応器

に仕込み、気相部を窒素で置換した後、常圧で窒素雰囲気中に保持した。ついで、回転数を600rpmとして攪拌しながら、150℃まで昇温し、同温度で3時間反応させた後、反応液を室温まで冷却し、上層のヘキサデセン相を分離し、蒸留した。未反応のヘキサデセンを留出した後、減圧度2mmHgで160～165℃の沸点範囲で第2級ヘキサデカノールエトキシレート組成物 95gを得た。

【0079】この第2級ヘキサデカノールエトキシレート組成物80g(0.28mol)および溶媒として塩化エチレン400gを1リットルフラスコに仕込み10℃に冷却した。この中にクロルスルホン酸36g(0.31mol)を約1時間かけて滴下した。滴下中、液温は10～15℃に維持した。クロルスルホン酸滴下後、反応液中に窒素ガスを流し、副生の塩化水素ガスを除去し、次いで、20℃以下に温度を維持しながら、反応液を水酸化ナトリウム溶液中に滴下して中和し、塩化エチレンを除去して、硫酸エステル塩の約25%水溶液を得た。

【0080】得られた第2級ヘキサデカノールエトキシレート硫酸エステル塩組成物の硫酸エステル塩のアルキル鎖炭素付加位置については、 $^1\text{H-NMR}$ 分析(図9)により、アルキル末端メチル基のプロトン比より求めた結果、2の位置が硫酸エステル化された第2級ヘキサデカノールエトキシレート硫酸エステル塩の割合は、61mol%であった。硫酸エステル塩の位置の算出方法およびNMR測定方法は、実施例1と同様に行った。

【0081】**比較例4** 第1級アルコールエトキシレートエチレンオキシド付加物硫酸エステル塩

第1級アルコール(n-ドデカノールとn-テトラデカノール混合物)593g(3.08mol)および触媒として水酸化ナトリウム0.2gをステンレス製オートクレーブに仕込み、窒素置換後、反応器内の圧力を窒素にて1.0kg/cm²Gとし、150℃に昇温後、エチレンオキシド407g(9.25mol)を3時間でオートクレーブに導入した。導入後、さらに1時間、150℃に保持した後、室温まで冷却し、内部の圧力をバージした後、エチレンオキシドが平均3.0mol付加した、第1級アルコールエトキシレートエチレンオキシド付加物を得た。

【0082】この第1級アルコールエトキシレートエチレンオキシド付加物200g(0.62mol)を500mlフラスコに仕込み10℃に冷却した。この中にクロルスルホン酸79.0g(0.68mol)を約1時間かけて滴下した。滴下中、液温は10～15℃に維持した。クロルスルホン酸滴下後、反応液中に窒素ガスを流し、副生の塩化水素ガスを除去し、次いで、20℃以下に温度を維持しながら、反応液を水酸化ナトリウム水溶液中に滴下して中和し、第1級アルコールエトキシレートエチレンオキシド付加物硫酸エステル塩の約2

5%水溶液を得た。

【0083】比較例5 第2級ドデカノールエトキシレート硫酸エステル塩組成物

比較例2で得られた第2級ドデカノールエトキシレート255g(1.11mol)および溶媒として塩化エチレン510gを1リットルフラスコに仕込み10℃に冷却した。この中にクロルスルホン酸142g(1.22mol)を約1時間かけて滴下した。滴下中、液温は10～15℃に維持した。クロルスルホン酸滴下後、反応液中に窒素ガスを流し、副生の塩化水素ガスを除去し、次いで、20℃以下に温度を維持しながら、反応液を水酸化ナトリウム水溶液中に滴下して中和し、硫酸エステル塩の約25%水溶液を得た。

【0084】得られた第2級ドデカノールエトキシレート硫酸エステル塩組成物の硫酸エステル塩のアルキル鎖炭素付加位置については、¹H-NMR分析(図10)により、アルキル末端メチル基のプロトン比より求めた結果、2の位置が硫酸エステル化された第2級ドデカノールエトキシレート硫酸エステル塩の割合は、94mol%であった。硫酸エステル塩の位置の算出方法およびNMR測定方法は、実施例1と同様に行った。

【0085】実施例8～9および比較例6～7

物性	実施例2の サンプル	実施例4の サンプル	比較例1の サンプル	比較例3の サンプル
流動点(℃)	8	16	24	9
浸透力	ウール	5	9	7
(sec)	木綿	9	15	14
泡性状	直後	163	138	148
(cm)	5分後	87	113	135

【0092】実施例10～12および比較例8～9
実施例5～7および比較例4～5で得られた物質について、下記の測定を行ったところ、表2の結果が得られた。

【0093】なお、各物性は、下記の方法により行なった。

【0094】(1) 液状範囲

25℃で、ブルックフィールド型回転粘度計にて測定した水溶液粘度より求めた。

【0095】(2) 表面張力

実施例2および4および比較例1および3で得られた物質について、下記の物性および界面特性の測定を行なったところ、表1の結果が得られた。

【0086】なお、物性および界面特性は、つぎの方法で測定された。

【0087】(1) 流動点

JIS K-2269(石油製品流動点試験方法)に準拠して測定した。

【0088】(2) 浸透力

ウール: JIS K-3362-1955に準拠し、25℃で日本毛織20オンスローラクロスウール片 90×10mmを用いて測定した(活性剤濃度: 0.1重量%)。

【0089】

木綿: キャンパスディスク法により、25℃で帆布6号を用いて測定した(活性剤濃度: 0.25重量%)。

【0090】(3) 泡性状

JIS K-3362(ロスマイルス法)に準拠し、25℃で測定した(活性剤濃度: 0.1重量%)。

【0091】

【表1】

ウイルヘルミー法に基づき、協和科学製の表面張力計を用いて25℃で測定した(活性剤濃度: 0.1重量%)。

【0096】(3) 浸透力

木綿に対して実施例8～9と同様の方法で行なった(活性剤濃度: 0.25重量%)。

【0097】(4) 泡性状

実施例8～9と同様の方法で行なった。

【0098】

【表2】

	実施例5の サンプル	実施例6の サンプル	実施例7の サンプル	比較例4の サンプル	比較例5の サンプル
液状範囲(重量%)	45以下	—	—	30以下	—
表面張力(dyne/cm)	29	36	37	42	33
浸透力(sec) 木綿	7	12	29	45	8
泡性状 直後 (cm)	198	183	185	192	187
5分後	155	21	167	170	157

【0099】実施例13～17および比較例10

実施例5～7および比較例3で得られた物質について、下記洗浄力の評価を行ったところ、表3の結果が得られた。

【0100】なお、JIS K-3362を参考にし、かき混ぜ式洗浄力試験器(Terg-O-tometer)を用いて、下記の条件でテストした。

【0101】(洗浄条件)

汚染布 : 大きさ 5×5 cm

汚染物質 組成(%)

オレイン酸	28.3
トリオレイン	15.6
コレステロールオレート	12.2
流動パラフィン	2.5
スクワレン	2.5
コレステロール	1.6
ゼラチン	7.0
赤黄色土	29.8
カーボンブラック	0.5

使用水 : 上水

温度 : 25℃

時間 : 洗浄5分間/すすぎ5分間

浴比 : 3枚/1pot (1L)

活性剤濃度: 0.03%

(洗浄力の評価方法) 反射率計を用いて、汚染前の原布、人工汚染布および洗浄後の洗浄布の反射率を各試験片の布1枚につき3ヶ所測定し、その平均値から下記式より洗浄力(%)を算出した。

【0102】

【数1】

$$\text{洗浄力}(\%) = \frac{R_w - R_s}{R_o - R_s} \times 100$$

【0103】[式中、R_o: 原布の反射率、R_s: 人工汚染布の反射率、およびR_w: 洗浄布の反射率]

【0104】

【表3】

	実施例2の サンプル	実施例4の サンプル	実施例5の サンプル	実施例6の サンプル	実施例7の サンプル	比較例3の サンプル
洗浄力(%)	80	85	80	78	85	75

【0105】実施例18～22

実施例2および4～7で得られた物質について、下記乳化力の評価を行ったところ、表4の結果が得られた。

【0106】なお、測定は、つぎの方法で行なった。水55ml、油分40mlの混合液に合成したサンプルを5ml添加し、十分に混合した後、静置する。5分後に水または油層の分離状態を観察する。乳化状態の区分に

より次のように評価した。

【0107】

○: 乳化状態の良いもの、
△: やや分離が起こるもの、
×: 完全に分離するもの

【0108】

【表4】

	実施例2の サンプル	実施例4の サンプル	実施例5の サンプル	実施例6の サンプル	実施例7の サンプル
乳化力 大豆油	○	○	○	○	○
スピンドル油	○	○	○	○	○
アクリル酸エチル	○	○	○	○	○
キシレン	○	○	○	○	○

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1で得られた第2級ドデカノールエトキ

シレート組成物のエトキシシレート部位のアルキル鎖炭素付加位置の算出に用いた¹H-NMR分析データであ

る。

【図2】実施例2で得られた第2級ドデカノールエトキシレートエチレンオキサイド付加物組成物のエトキシレート部位のアルキル鎖炭素付加位置の算出に用いた ^1H -NMR分析データである。

【図3】実施例3で得られた第2級テトラデカノールエトキシレート組成物のエトキシレート部位のアルキル鎖炭素付加位置の算出に用いた ^1H -NMR分析データである。

【図4】実施例4で得られた第2級テトラデカノールエトキシレートエチレンオキサイド付加物組成物のエトキシレート部位のアルキル鎖炭素付加位置の算出に用いた ^1H -NMR分析データである。

【図5】比較例2で得られた第2級ドデカノールエトキシレート組成物のエトキシレート部位のアルキル鎖炭素付加位置の算出に用いた ^1H -NMR分析データである。

【図6】比較例3で得られた第2級ドデカノールエトキシレートエチレンオキサイド付加物組成物のエトキシレ

ート部位のアルキル鎖炭素付加位置の算出に用いた ^1H -NMR分析データである。

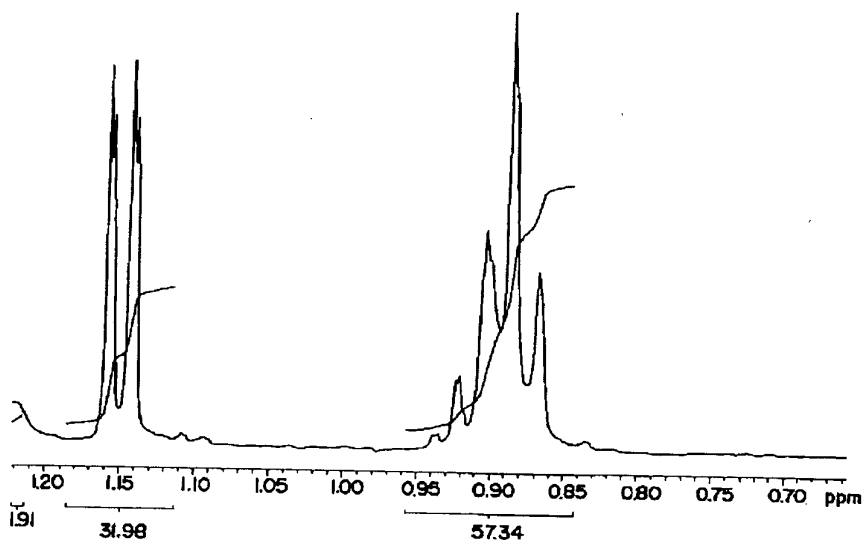
【図7】実施例5で得られた第2級ドデカノールエトキシレート硫酸エステル塩組成物の硫酸エステル塩のアルキル鎖炭素付加位置の算出に用いた ^1H -NMR分析データである。

【図8】実施例6で得られた第2級ドデカノールエトキシレートエチレンオキサイド付加物組成物硫酸エステル塩組成物の硫酸エステル塩のアルキル鎖炭素付加位置の算出に用いた ^1H -NMR分析データである。

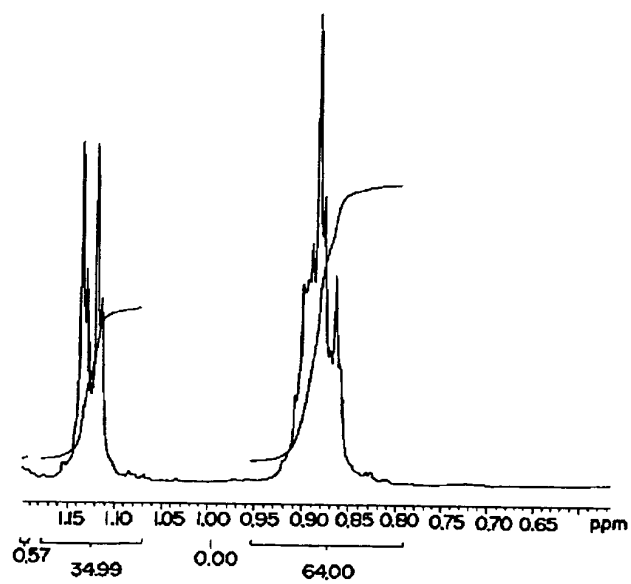
【図9】実施例7で得られた第2級ヘキサデカノールエトキシレート硫酸エステル塩組成物の硫酸エステル塩のアルキル鎖炭素付加位置の算出に用いた ^1H -NMR分析データである。

【図10】比較例5で得られた第2級ドデカノールエトキシレート組成物硫酸エステル塩組成物の硫酸エステル塩のアルキル鎖炭素付加位置の算出に用いた ^1H -NMR分析データである。

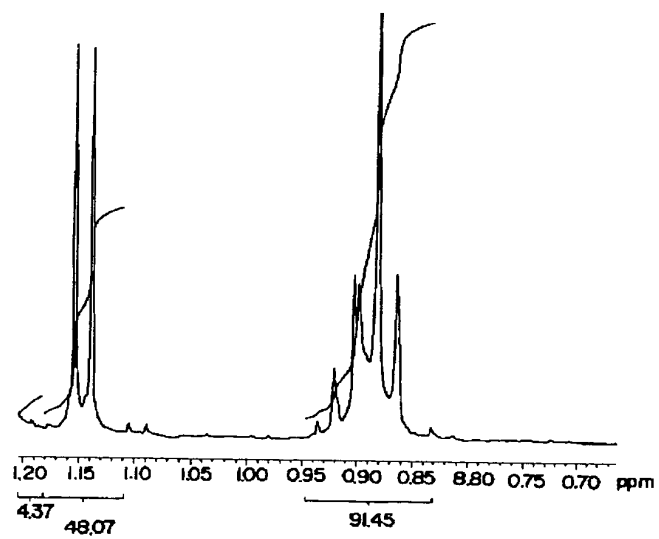
【図1】



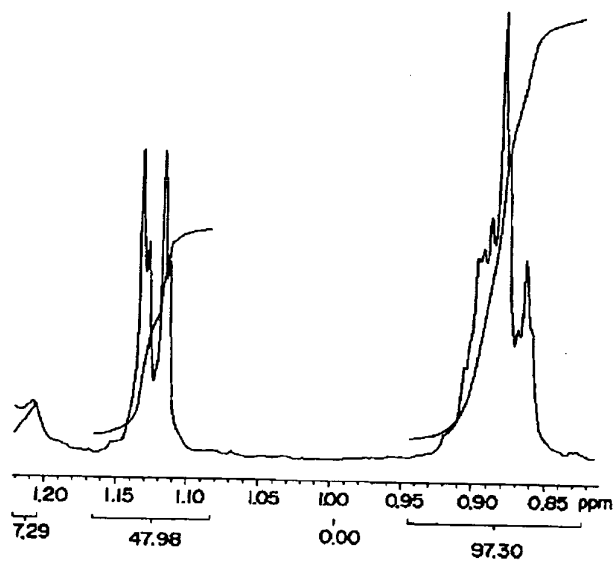
【図2】



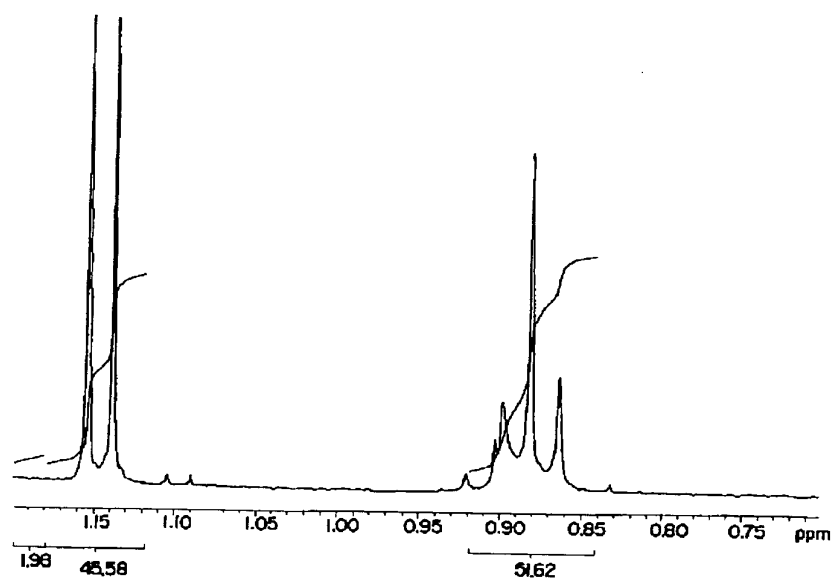
【図3】



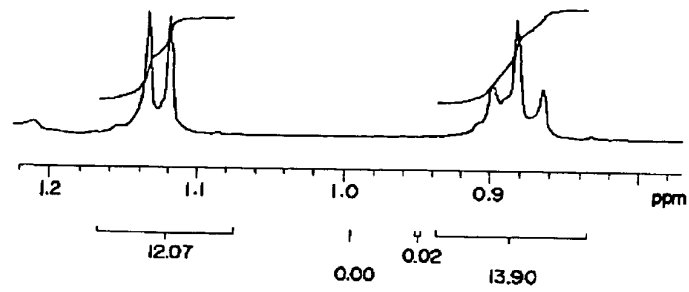
【図4】



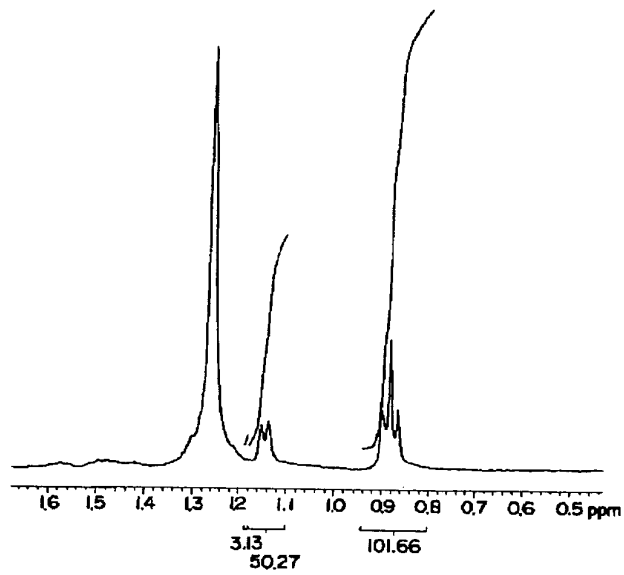
【図5】



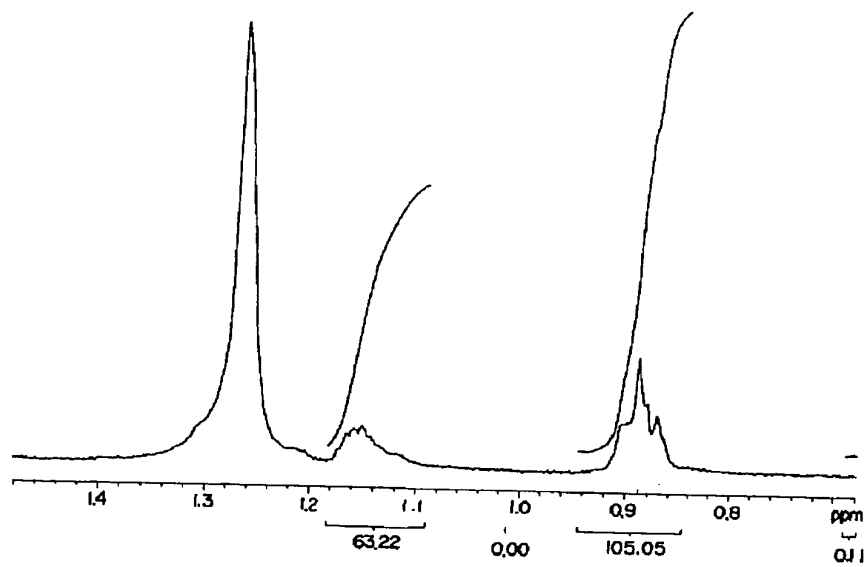
【図6】



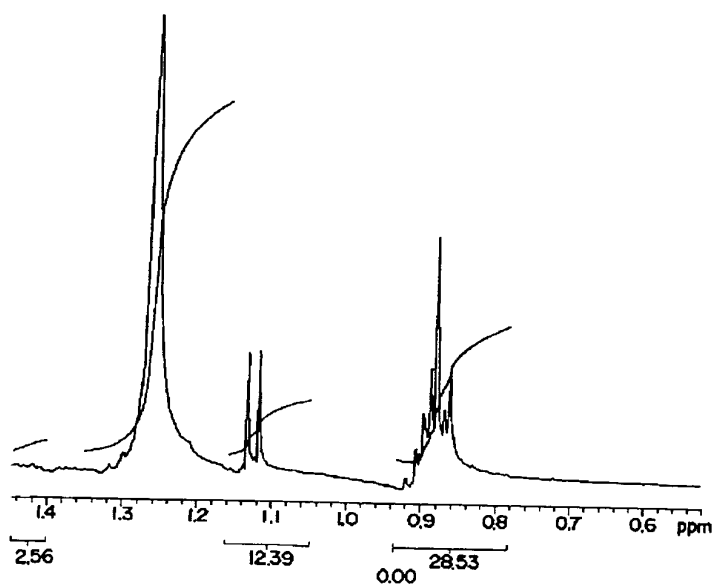
【図7】



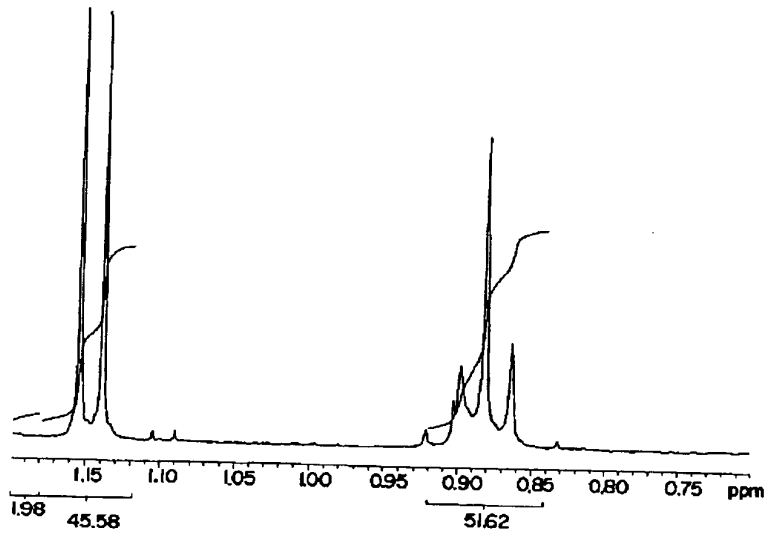
【図8】



【図9】



【図10】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁶

識別記号

F I

C 0 7 C 305/10

C 0 7 C 305/10

C 0 8 G 65/28

C 0 8 G 65/28

65/32

65/32

C 0 8 L 71/02

C 0 8 L 71/02

C 1 1 D 1/29

C 1 1 D 1/29

1/72

1/72

(72)発明者 恩田 義幸

大阪府吹田市西御旅町5番8号 株式会社

日本触媒内